

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年7月8日 (08.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/056882 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08F 6/00, 8/04, 212/08, 232/06, C09J 125/08, 157/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/015734
- (22) 国際出願日: 2003年12月9日 (09.12.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2002-370801
2002年12月20日 (20.12.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都墨田区横網一丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山根 秀樹 (YAMANANE, Hideki) [JP/JP]; 〒745-0843 山口県周南市新宮町1番1号 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外 (OHTANI, Tamotsu et al.); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 プリヂストン虎ノ門ビル6階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CA, CN, ID, JP, KR, SG, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR THE PRODUCTION OF HYDROGENATED PETROLEUM RESIN

(54) 発明の名称: 水素添加石油樹脂の製造方法

(57) Abstract: A process for the production of a hydrogenated petroleum resin useful as a tackifying resin from a cyclopentadiene compound and a vinyl aromatic compound, which brings about both improvement in the tack performance of a tackifying resin and enhancement in the productivity. The process comprises the polymerization step of conducting solution copolymerization of a cyclopentadiene compound with a vinyl aromatic compound by using as the solvent a recovered solvent containing at most 4 % by mass of low-molecular components formed as by-products in the polymerization, the solvent removal step for separating the resulting copolymer from the reaction mixture of the polymerization step, the hydrogenation step of dissolving the copolymer in a solvent and hydrogenating the copolymer, and the solvent removal step for separating the hydrogenated petroleum resin from the reaction mixture of the hydrogenation step in such a way that 6 to 10 % by mass of hydrogenated low-molecular components remains in the hydrogenated petroleum resin.

(57) 要約: 粘着付与樹脂に用いるシクロペンタジエン系化合物とビニル芳香族化合物とからなる水添石油樹脂の製造方法において、粘着付与樹脂の粘着性能を向上させつつ、生産性の向上をも両立させる製造方法を提供する。シクロペンタジエン系化合物とビニル芳香族化合物とを、溶媒として、重合時に副生する低分子量体を4質量%以下含有する回収溶媒を使用して、溶液共重合を行う重合工程、および該共重合体を分離するための脱溶媒工程、次いで、分離した該共重合体を溶媒に溶かして水素添加反応を行う水素化工程、ならびに、水素化工程反応混合物から、水素添加石油樹脂中に6～10質量%の水素添加低分子量体が残存するように水素添加石油樹脂を分離するための脱溶媒工程、からなる水素添加石油樹脂の製造方法である。

WO 2004/056882 A1

明 細 書

水素添加石油樹脂の製造方法

技術分野

本発明は、特定のモノマーの共重合体を水素添加することによる、粘着付与樹脂として有用な水素添加石油樹脂の製造方法に関し、さらには、その水素添加石油樹脂を含有するホットメルト接着剤組成物に関する。

背景技術

ホットメルト接着剤は、高速塗工性、速硬化性、無溶剤性、バリエーション性、省エネルギー性、経済性等に優れるため各種分野において利用が拡大している。一般的なホットメルト接着剤としては、天然ゴム、エチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-ブタジエンスチレンブロック共重合体及びその水素化合物、スチレン-イソプレンスチレンブロック共重合体及びその水素化合物等のベースポリマーに粘着付与樹脂や可塑剤を配合した組成物などが使用されている。

粘着付与樹脂としては、一般に石油樹脂やクマロン系樹脂、フェノール系樹脂、テルペン樹脂、ロジン系樹脂と呼ばれているもの、並びにそれらの水素化合物が使用されている。

水素添加石油樹脂の一つとして、シクロペンタジエン系化合物とビニル芳香族化合物とを出発原料とするものがあり、このものは、通常、シクロペンタジエン系化合物とビニル芳香族化合物とを溶液重合し、重合体混合物から分子量100～350程度の低分子量体と溶媒を分離し、残余の重合体を、所望の水素化率に水添して製造されている。

この方法においては、分離された低分子量体と重合溶媒とは、低分子量

体が出発原料として利用できるために、低分子量体を重合溶媒から分離することなく、重合反応系にリサイクルされて利用されている。

しかし、このようにして得られた水添石油樹脂は、粘着付与物性が必ずしも十分でないので、水添石油樹脂のうち部分水添石油樹脂については、重合時に副生する低分子量重合体を、重合反応の出発原料として再利用しない方が、粘着付与物性が向上することが開示されている（特開平 6－5 6 9 2 0 号公報）。

しかしながら、一方で、粘着付与樹脂の製造工程でこれらの低分子量体を除去し過ぎると、最終製品の接着性能、例えば恒温クリープ等に悪影響を及ぼし、また、低分子量体を含有した重合溶媒を重合反応系にリサイクルしない場合は、水添石油樹脂の製造プロセス全体の生産性が低下し、経済性が悪くなるという問題があった。

発明の開示

かかる状況に鑑み、本発明は、粘着付与樹脂に用いるシクロペンタジエン系化合物とビニル芳香族化合物とからなる水添石油樹脂の製造方法において、粘着付与樹脂の粘着性能を向上させつつ、生産性の向上をも両立させ得る製造方法を提供することを目的とする。

本発明者は、前記課題を達成するために鋭意検討を重ねた結果、重合工程での低分子量体のリサイクル量を制御し、かつ製品である水素化共重合物中の低分子量体の残存量を制御する製造方法を採用することによって、優れた性能のホットメルト接着剤用の粘着付与樹脂が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は、シクロペンタジエン系化合物とビニル芳香族化合物とを、溶媒として、重合時に副生する低分子量体を 4 質量% 以下含有する回収溶媒を使用して、溶液共重合を行う重合工程、および該共重合体を

分離するための脱溶媒工程、次いで、分離した該共重合体を溶媒に溶かして水素添加反応を行う水素化工程、ならびに、水素化工程反応混合物から、水素添加石油樹脂中に6～10質量%の水素添加低分子量体が残存するように水素添加石油樹脂を分離するための脱溶媒工程、からなることを特徴とする水素添加石油樹脂の製造方法を提供するものである。

また、本発明は、このように製造された水素添加石油樹脂を含有するホットメルト接着剤組成物を提供するものである。

さらに、本発明によれば、実質的に高分子量体を含まないビニル芳香族化合物を原料として重合することにより、軟化点が50～120℃の範囲にあるシクロペンタジエン系化合物とビニル芳香族化合物との共重合体を水素添加して得られる軟化点が90～160℃の範囲にあるシクロペンタジエン系化合物とビニル芳香族化合物の共重合体の水素添加物が得られ、これはホットメルト接着剤用の優れた粘着付与樹脂となり得る。

発明を実施するための最良の形態

(1) 共重合体の製造

本発明の方法では、シクロペンタジエン系化合物とビニル芳香族系化合物とを溶媒中で熱重合する。

ここで、シクロペンタジエン系化合物としては、シクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエン、エチルシクロペンタジエンの他、これらの二量体や共二量体等が挙げられる。また、ビニル芳香族系化合物としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンなどが挙げられる。

シクロペンタジエン系化合物とビニル芳香族化合物との混合割合に特に制限はないが、通常は質量でシクロペンタジエン系化合物：ビニル芳香族化合物＝70：30～20：80、好ましくは60：40～40：60とするのが望ましい。

本発明の方法において使用可能な重合溶媒としては、芳香族系溶媒、ナフテン系溶媒、脂肪族炭化水素系溶媒等が挙げられる。例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の溶媒が好適に使用できる。重合溶媒の使用量は、モノマー混合物 100 質量部に対して、50～500 質量部、好ましくは 60～300 質量部の割合である。

この重合溶媒は重合終了後に回収して繰り返し使用することが経済的に好ましいため、従来行われてきたものであるが、回収された溶媒の中には、通常、分子量 200～350 程度の低分子量体が含まれる。しかし、前記した如く、これら低分子量体の含有量が多いと粘着付与剤としての物性が十分でなくなる。

そこで、本発明においては、これら物性低下を防ぐために、重合溶媒として再使用される場合のこれらの低分子量体の濃度は、少なくとも 4 質量%以下にする。さらには 3.5 質量%以下であることがなお望ましい。すなわち、回収溶媒中の低分子量体の含有量によっては、そのまま、あるいは新溶媒で希釈して 4 質量%以下の低分子量体含有量とし、重合反応の開始時の重合溶媒として使用する。

本発明の方法において、重合反応の開始時、溶媒は 100℃、好ましくは 150℃以上に加熱しておくことが望ましい。この加熱された溶媒中にシクロペンタジエン系化合物とビニル芳香族化合物との混合物を分割添加しながら共重合を行う。

このとき用いるビニル芳香族化合物は、再沈殿法で検出する数万から数十万の分子量の高分子量体が 1000 質量 ppm 以下、好ましくは 100 質量 ppm であることが望ましい。

分割添加時間は通常、0.5～5 時間、好ましくは 1～3 時間である。等分に添加することが望ましい。

この共重合反応は、シクロペンタジエン系化合物とビニル芳香族化合物との混合物を分割添加し終わった後も引き続き反応を行わせることが望ましい。その時の反応条件に特に制限はないが、通常は反応温度 150～350℃、好ましくは 220～300℃、反応圧力は、0～2 MPa、好ましくは 0～1.5 MPa、反応時間は、1～10 時間、好ましくは 1～8 時間である。

次いで得られた反応生成液を、例えば、温度 100～300℃、圧力 100～1 mmHg で 1～3 時間処理脱溶媒して揮発分（溶媒のほかに低分子量体も揮発し得る）を除去すれば、共重合体を得ることができる。ここで溶媒中の低分子量体含有量が 4 質量%以下であれば、そのまま重合工程へのリサイクルが可能となる。

以上のような本発明の方法によって製造されたシクロペンタジエン系化合物とビニル芳香族化合物との共重合体は、軟化点が 50～120℃、ビニル芳香族化合物単位含有量が 30～90 質量%、臭素価が 30～90 g / 100 g、数平均分子量が 400～1100 の共重合体となる。

（2）水素添加石油樹脂の製造

本発明の水素添加石油樹脂は、上記の共重合体を水素添加反応することにより製造される。

この水素添加反応は、共重合体をシクロヘキサン、テトラヒドロフランなどの溶媒に溶解して、ニッケル、パラジウム、コバルト、白金、ロジウム系触媒の存在下で、120～300℃、好ましくは 150～250℃の温度、1～6 MPa の反応圧力の条件で、1～7 時間、好ましくは 2～5 時間の反応時間で行うことができる。

次いで、得られた水素化反応混合液を、例えば、温度 100～300℃、圧力 100～1 mmHg で 10 分～3 時間処理して揮発分（溶媒のほかに低分子量体も揮発し得る）を除去すれば、水素添加石油樹脂を得ることが

できる。

しかしながら、前記の如く、ここで低分子量体を除去し過ぎると、最終製品の接着性能、例えば恒温クリープ等に悪影響を及ぼす。本発明においては、水素添加石油樹脂中の低分子量体の含有量が6～10質量%、好ましくは7～8質量%であれば、粘着付与樹脂をホットメルト接着剤としたときに、恒温クリープなどの物性が改良されて好ましいことを見出した。

そのような低分子量体含有量とするには、水素化反応混合液からの脱溶媒操作は比較的温和な条件で行われることが好ましく、具体的には、温度100～250℃、圧力50～1mmHgで10分～2時間程度の操作条件から適宜選ぶことができる。

かかる本発明の方法によって製造されたシクロペンタジエン系化合物とビニル芳香族化合物との共重合体の水素添加物は、軟化点が90～160℃、ビニル芳香族化合物単位含有量が0～35質量%、臭素価が0～30g/100g、数平均分子量が500～1100の水素添加石油樹脂となる。

すなわち、本発明の水素添加は芳香環をも水添する部分水添もしくは完全水添である。

(3) ホットメルト接着剤の製造

本発明において得られるホットメルト接着剤は、前記水素添加石油樹脂にベースポリマー、可塑剤等を配合して得られる。

本発明のホットメルト接着剤に使用するベースポリマーとしては、天然ゴム、エチレン-酢酸ビニル共重合体、非晶性ポリアルファオレフィン、スチレン-ブタジエンスチレンブロック共重合体(SBS)、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体(SIS)、および、それらのゴム成分を水素添加して得られる、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンゴム(SEBS)、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレンゴム

(SEPS) 等が挙げられる。

本発明のホットメルト接着剤に使用する可塑剤としては、例えば、原油を常圧蒸留することにより得られる重油留分を減圧蒸留し、さらに、水素化改質、脱ロウ処理等で精製することにより得られるパラフィン系プロセスオイル、または、減圧蒸留後、溶剤抽出や水添、白土処理によって得られるナフテン系プロセスオイルが挙げられる。この他にもポリブテンや液状のポリアルファオレフィン等が挙げられる。

ホットメルト接着剤の製造方法としては、特に限定されるものではなく、プロペラ式攪拌機、二軸の混練機、ニーダー等を用いて加熱溶融攪拌あるいは混練する方法等を用いることができる。各成分の配合順序は、特に限定されるものではない。また、加熱温度も特に限定されないが、通常、120℃～190℃で行うことができる。前記した三成分の配合量は、要求される物性によって異なるが、水素添加石油樹脂が30～70質量%、ベースポリマー15～40質量%、可塑剤が10～40質量%の範囲である。本発明のホットメルト接着剤には、前記の水素添加石油樹脂、ベースポリマー、可塑剤の他に、その物性を損なわない範囲で、酸化防止剤、ワックス、フィラー類を添加してもよい。

本発明のホットメルト接着剤は、耐熱性に優れ、しかも熱安定性、耐候性に優れ、衛生材料用、包装用、製本用、繊維用、木工用、電気材料用、製缶用、建築用、製袋用、道路用バインダーなど様々な分野で利用できる。

実施例

以下、実施例をあげて、本発明をさらに具体的に説明する。

以下において、水素添加石油樹脂の物性およびホットメルト接着剤の性能評価は次のように行った。

1) 配合物軟化点

配合物軟化点 J I S K 2 2 0 7 に準じて測定した。

2) 熔融粘度

熔融粘度は、J I S K 6 8 6 2 に準じ、B 型粘度計を用いて測定した。

3) 粘着力

粘着力は J I S Z 0 2 3 7 に準じて測定した。

4) ループタック

ループタックは、F I N A T テスト規格に準じて測定した。

5) 保持力

保持力は、J I S Z 0 2 3 7 に準じて測定した。

実施例 1

(1) 共重合体の製造

窒素で置換した攪拌機付きの 1 L 重合反応器に重合実験反応液から回収したキシレン（低分子量体を 3.5 質量%含有）332 g（原料モノマー 100 質量部に対し、90 質量部）を採取し、260℃まで加熱し、攪拌しながら（ジ）シクロペンタジエン（シクロペンタジエンとジシクロペンタジエンの質量比 20 : 80）184 g とスチレン 184 g との混合物（質量比 50 : 50）を 180 分にわたって添加した。その後、引き続き 130 分間共重合反応を行った。

反応終了後、反応生成液を取り出し、ロータリーエバポレーターを用いて、温度 200℃、圧力 10 mmHg で 2 時間処理し、未反応モノマーとキシレンを除去して 348 g の（ジ）シクロペンタジエンとスチレンとの共重合体を得た。この共重合体の性質を第 1 表に示す。

(2) 水素添加石油樹脂の製造

窒素で置換した攪拌機付きの 300 ml 水素化反応器にシクロヘキサン（溶媒）70 g、上記（1）で得た共重合体 70 g、ニッケル触媒 1.5 g を採取し、水素圧力 4 Mpa、温度 230℃で 4 時間水素添加反応を行った。

反応終了後、反応生成液を取り出し、酸化防止剤を 4 0 0 0 p p m 添加した後、ロータリーエバポレーターを用いて、温度 2 0 0 °C、圧力 1 5 m m H g で 1 時間処理し、シクロヘキサンを除去して 7 2 g の (ジ) シクロペンタジエンとスチレンとの共重合体水素添加物を得た。この水素添加石油樹脂の性質を第 1 表に示す。

(3) ホットメルト接着剤の製造及び性能評価

表 2 に示す配合割合にて、上記 (2) で得られた水素添加石油樹脂と、E V A 共重合体 [東ソー (株) 製、商品名 : ウルトラセン 7 2 0、ウルトラセン 7 2 2] とワックス [(日本精蠟 (株) 製、商品名 : H i - M i c 1 0 8 0) 、 (サゾール公社製、商品名 : サゾール H 1)] とを、混練機を用いて 1 7 0 °C、6 0 ~ 8 0 分混練して、ホットメルト接着剤を製造し、その物性を評価した。結果を表 2 に示す。

表 3 に示す割合にて、上記 (2) で得られた水素添加石油樹脂と、S B S 共重合体 [シェルジャパン (株) 製、商品名 : クレイトン D - 1 1 0 2 J S (スチレン / ゴム = 3 0 / 7 0 (質量比)) とオイル [出光興産 (株) 製、商品名 : P S - 3 2] と酸化防止剤 [日本チバガイギー (株) 製、商品名 : イルガノックス 1 0 1 0] とを、混練機ラボプラストミルを用いて 1 4 0 °C、4 0 分混練して、ホットメルト接着剤を製造し、その物性を評価した。結果を表 3 に示す。

比較例 1

(4) 共重合体の製造

窒素で置換した攪拌機付きの 1 L 重合反応器に、重合実験反応液から回収したキシレン (低分子量体を 3 . 6 質量%含有) 3 3 2 g (原料モノマー 1 0 0 質量部に対し、9 0 質量部) を仕込み、2 6 0 °C まで加熱し、攪拌しながら (ジ) シクロペンタジエン (シクロペンタジエンとジシクロペンタジエンの質量比 2 0 : 8 0) 1 8 4 g とスチレン 1 8 4 g との混合物

(質量比 50 : 50) を 180 分にわたって添加した。その後、引き続き 110 分間共重合反応を行った。

反応終了後、反応生成液を取り出し、ロータリーエバポレーターを用いて、温度 200℃、圧力 10 mmHg で 2 時間処理し、未反応モノマーとキシレンを除去して 311 g の (ジ) シクロペンタジエンとスチレンとの共重合体を得た。この共重合体の性質を第 1 表に示す。

(5) 水素添加石油樹脂の製造

窒素で置換した攪拌機付きの 300 ml 水素化反応器にシクロヘキサン (溶媒) 70 g、上記 (4) で得た共重合体 70 g、ニッケル触媒 1.5 g を採取し、水素圧力 4 MPa、温度 230℃ で 4 時間水素添加反応を行った。

反応終了後、反応生成液を取り出し、酸化防止剤を 4000 ppm 添加した後、ロータリーエバポレーターを用いて、温度 200℃、圧力 10 mmHg で 2 時間処理し、シクロヘキサンを除去して 71 g の (ジ) シクロペンタジエンとスチレンとの共重合体水素添加物を得た。この水素添加石油樹脂の性質を表 1 に示す。

(6) ホットメルト接着剤の製造及び性能評価

実施例 1 (2) で得られた水素添加石油樹脂の代わりに、上記 (5) で得られた水素添加石油樹脂を用いたこと以外は、実施例 1 (3) と同様の操作を行い、ホットメルト接着剤を製造し、その物性を評価した。結果を表 2、表 3 に示す。

比較例 2

(7) 共重合体の製造

窒素で置換した攪拌機付きの 1 L 重合反応器に重合実験反応液から回収したキシレン (低分子量体を 4.5 質量%含有) 332 g (原料モノマー 100 質量部に対し、90 質量部) を採取し、260℃まで加熱し、攪拌

しながら (ジ) シクロペンタジエン (シクロペンタジエンとジシクロペンタジエンの質量比 20 : 80) 184 g とスチレン 184 g との混合物 (質量比 50 : 50) を 180 分にわたって添加した。その後、引き続き 130 分間共重合反応を行った。

反応終了後、反応生成液を取り出し、ロータリーエバポレーターを用いて、温度 200℃、圧力 15 mmHg で 1 時間処理し、未反応モノマーとキシレンを除去して 352 g の (ジ) シクロペンタジエンとスチレンとの共重合体を得た。この共重合体の性質を表 1 に示す。

(8) 水素添加石油樹脂の製造

上記 (7) で得た共重合体を使用して、実施例 1 (2) と同様に水素化を実施した。70 g の (ジ) シクロペンタジエンとスチレンの共重合体水素添加物を得た。この水素添加石油樹脂の性質を表 1 に示す。

(9) ホットメルト接着剤の製造及び性能評価

実施例 1 (2) で得られた水素添加石油樹脂の代わりに、上記 (8) で得られた水素添加石油樹脂を用いたこと以外は、実施例 1 (3) と同様の操作を行い、ホットメルト接着剤を製造し、その物性を評価した。結果を表 2、表 3 に示す。

表 1

	実施例 1		比較例 1		比較例 2	
	共重合体	水添物	共重合体	水添物	共重合体	水添物
スチレン単位含量 ¹⁾ (質量%)	4 7	1 8	4 8	1 8	4 7	1 9
臭素価 ²⁾ (g / 100 g)	6 6	5	6 5	4	6 5	5
低分子量体含有量 (質量%)		7 . 1		5 . 6		7 . 3
軟化点 (℃)	7 4	1 0 0	6 4	1 0 0	7 3	1 0 0

1) 赤外分光光度計 (吸光度 700 cm^{-1}) による定量

2) J I S K 2 6 0 5 を準用

表 2

		実施例 1	比較例 1	比較例 2
配合	E V A (ウルトラセン720) (質量部)	1 5	1 5	1 5
	E V A (ウルトラセン722) (質量部)	2 0	2 0	2 0
	実施例 1 水添石油樹脂 (質量部)	5 0		
	比較例 1 水添石油樹脂 (質量部)		5 0	
	比較例 2 水添石油樹脂 (質量部)			5 0
	W A X (Hi-Mic3080) (質量部)	1 0	1 0	1 0
	W A X (サゾーMH1) (質量部)	5	5	5
性能	曇り点 (°C)	9 2	9 3	9 4
	恒温クリープ・50°C (時：分)	1 1 : 2 1	5 : 0 4	7 : 1 2
	溶融温度・180°C (MPa・s)	1 5 8 0	1 4 5 0	1 5 5 0

表 3

		実施例 1	比較例 1	比較例 2
配 合	S B S (質量部)	2 5	2 5	2 5
	実施例 1 水添石油樹脂 (質量部)	6 0		
	比較例 1 水添石油樹脂 (質量部)		6 0	
	比較例 2 水添石油樹脂 (質量部)			6 0
	オイル (PS-32) (質量部)	1 5	1 5	1 5
	酸化防止剤 (イルカ [®] ノックス1010) (質量部)	1	1	1
性 能	軟化点 (°C)	8 1	8 0	8 3
	熔融温度・180°C (MPa・s)	4 8 8 0	4 5 2 0	4 9 2 0
	粘着力・23°C (N/cm)	1 1 . 3	1 0 . 7	1 0 . 1
	ループタック・23°C (N/cm)	1 1 . 0	1 2 . 3	9 . 3
	保持力・40°C (mm&分) ³⁾	0 . 1 & 6 0	0 . 1 & 6 0	0 . 2 & 6 0

3) 一定時間内のずれ幅による定量

表 2、表 3 によれば、実施例 1 (3) で得られたホットメルト接着剤は、比較例 1 (6) で得られたホットメルト接着剤と比べ、粘着力、ループタ

ック、保持力等の性能が維持されたまま、耐熱性の指標である恒温クリープが改善されている。

また、表 2、表 3 によれば、実施例 1（3）で得られたホットメルト接着剤は、比較例 2（9）で得られたものと比べ、粘着力、ループタック、恒温クリープが改善されている。

産業上の利用可能性

本発明によれば、重合工程でリサイクルさせる重合溶媒中の低分子量体含有量を制御し、かつ、水素化共重合物中の低分子量体含有量を制御する製造方法を採用することによって、優れた性能のホットメルト接着剤用の粘着付与樹脂およびホットメルト接着剤を得ることができる。

請 求 の 範 囲

1. シクロペンタジエン系化合物とビニル芳香族化合物とを、溶媒として、重合時に副生する低分子量体を4質量%以下含有する回収溶媒を使用して、溶液共重合を行う重合工程、および該共重合体を分離するための脱溶媒工程、次いで、分離した該共重合体を溶媒に溶かして水素添加反応を行う水素化工程、ならびに、水素化工程反応混合物から、水素添加石油樹脂中に6～10質量%の水素添加低分子量体が残存するように水素添加石油樹脂を分離するための脱溶媒工程、からなることを特徴とする水素添加石油樹脂の製造方法。
2. 請求項1記載の製造方法により製造された軟化点が90～160℃である水素添加石油樹脂。
3. 請求項1記載の製造方法により製造された水素添加石油樹脂を含有するホットメルト接着剤組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15734

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F6/00, C08F8/04, C08F212/08, C08F232/06, C09J125/08,
C09J157/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F6/00, C08F8/04, C08F212/08, C08F232/06, C09J125/08,
C09J157/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (L)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00/69920 A1 (Beyer AG.), 23 November, 2000 (23.11.00), Claims; page 5 & JP 2002-544338 A Claims; Par. No. [0025] & DE 19921941 A1	1, 2
A	JP 9-124728 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 13 May, 1997 (13.05.97), Claims; tables 1, 3, 5 (Family: none)	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
08 March, 2004 (08.03.04)

Date of mailing of the international search report
23 March, 2004 (23.03.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15734

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-124727 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 13 May, 1997 (13.05.97), Claims; tables 1, 3, 5 (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F6/00, C08F8/04, C08F212/08, C08F232/06,
C09J125/08, C09J157/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F6/00, C08F8/04, C08F212/08, C08F232/06,
C09J125/08, C09J157/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (L)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 00/69920 A1 (Beyer Aktiengesellschaft) 2000. 11. 23、特許請求の範囲、第5頁 & JP 2002-544338 A、特許請求の範囲、【0 025】 & DE 19921941 A1	1、2
A	JP 9-124728 A (旭化成工業株式会社) 1997. 05. 13、特許請求の範囲、【表1】、【表3】、 【表5】 (ファミリーなし)	1-3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 03. 2004

国際調査報告の発送日

23. 3. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 邦彦

4J

8215

電話番号 03-3581-1101 内線 6825

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 9-124727 A (旭化成工業株式会社) 1997. 05. 13、特許請求の範囲、【表1】、【表3】、 【表5】 (ファミリーなし)	1-3